

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 62 145.0

**Anmeldetag:** 18. Dezember 2001

**Anmelder/Inhaber:** Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien, 40589 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Partikuläres maschinelles Geschirrspülmittel  
mit Glaskorrosionsschutzeigenschaften

**Zusatz:** zu DE 101 40 535.9

**IPC:** C 11 D 3/37

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Februar 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Remus

Henkel KGaA  
VTP  
Düffels / MH  
14.12.2001

## Patentanmeldung

H 5503

### Partikuläres maschinelles Geschirrspülmittel mit Glaskorrosionsschutzeigenschaften

Die vorliegende Anmeldung ist eine Zusatzanmeldung zur deutschen Patentanmeldung **DE 101 40 535.9** (Anmeldetag: 17.08.2001). Die Stammanmeldung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel, die neben Gerüststoffen sowie optional weiteren Bestandteilen von Reinigungsmitteln ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) zum Schutze des Glasspülgutes vor Korrosion enthalten.

Gegenstand der Stammanmeldung sind maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Bestandteile von Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure mit Ausnahme des Zinkricinoleats, des Zinkabietats und des Zinkoxalats enthalten.

Wie bereits in der **DE 101 40 535.9** erwähnt, bedingt die Einarbeitung erfindungsgemäßer Magnesium- und/oder Zinksalze organischer Säuren in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel keine Einschränkung bezüglich der Angebotsformen oder der Rezepturen dieser Mittel. Maschinelle Geschirrspülmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung können daher sowohl in fester als auch in flüssiger Form bereitgestellt werden.

Diese Zusatzanmeldung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel, welche die in der Stammanmeldung beschriebenen Magnesium- und/oder Zinksalze zum Glaskorrosionsschutz enthalten, wobei diese Salze derart konfektioniert vorliegen, daß sie einem maschinellen Geschirrspülmittel auch in kleinen Mengen sicher und zuverlässig zudosiert werden können und sich weiterhin in einem vollständig konfektionierten pulver- oder granulatförmigen maschinellen Geschirrspülmittel nicht entmischen.

Gegenstand dieser Zusatzanmeldung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 40 535.9, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) in partikulärer und in mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierter Form vorliegt/vorliegen.

Da die Zink- und/oder Magnesiumsalze nur einen geringen Gewichtsanteil bevorzugter maschineller Geschirrspülmittel ausmachen, vereinfacht eine Compoundierung auf Grund ihres "Verdünnungseffektes" die Dosierung dieser Salze bei der Herstellung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel. Aber auch in dem Falle, daß ein erfindungsgemäßes Mittel in Form eines Spezialproduktes zum Glaskorrosionsschutz einem handelsüblichen Reinigungsmittel erst durch den Verbraucher zugesetzt wird, wird die Dosierung durch die Compoundierung erleichtert. Die Vorteile der Compoundierung ergeben sich dabei völlig unabhängig davon, ob das maschinelle Geschirrspülmittel, welchem die entsprechenden Compounds zudosiert werden, fest, flüssig oder gelförmig ist.

Feste Angebotsformen des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels enthalten beispielsweise fein- bis grobkörnige Pulver, wie sie zum Beispiel durch Sprühtrocknung oder Granulation erhalten werden. Derartige Pulver können als Handelsprodukt vermarktet oder als Vorgemisch zur Kompaktierung, beispielsweise für die Tablettierung, eingesetzt werden und weisen in der Regel eine Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 10 mm auf. Um eine Entmischung dieser Pulver von den zudosierten Magnesium- und/oder Zinksalzcompounds zu verhindern, ist es bevorzugt, daß diese Compounds eine den Pulvern vergleichbare Partikelgröße aufweisen.

Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze 0,1 und 10 mm, vorzugsweise 0,2 und 8 mm und insbesondere 0,5 und 5 mm beträgt, wobei bevorzugte partikuläre Compounds zur Vermeidung von Entmischungsvorgängen zusätzlich eine Dichte von 0,1 bis 2,0 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise von 0,2 bis 1,6 g/cm<sup>3</sup> und insbesondere von 0,4 bis 1,2 g/cm<sup>3</sup> aufweisen.

Erfindungsgemäß bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel der mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze einen Gewichtsanteil dieser Magnesium- und/oder Zinksalz(e) von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von

0,2 bis 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze, enthalten.

Die vorgenannten partikulären Compounds werden erfindungsgemäß bevorzugt durch Sprühtrocknung und/oder Granulation und/oder Extrusion und/oder Walzenkompaktierung und/oder Tablettierung und/oder Erstarrung und/oder Kristallisation, insbesondere jedoch durch Sprühtrocknung und/oder Granulation, erhalten.

Bei der Sprühtrocknung wird in einem ersten Schritt des Verfahrens eine wässrige Aufschlämmung („Slurry“) hergestellt, die neben den erfindungsgemäßen Magnesium- und/oder Zinksalze weitere thermisch stabile Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen enthalten kann, welche sich unter den Bedingungen der Sprühtrocknung weder verflüchtigen noch zersetzen und diese anschließend über Pumpen in den Sprühturm befördert und über im Kopf des Turms befindliche Düsen versprüht. Aufsteigende Heißluft trocknet den Slurry und verdampft das anhaftende Wasser, so daß die Waschmittel-Bestandteile am Auslaß des Turms als feine Pulver erhalten werden. Diesen können bei Bedarf weitere Temperatur-labile Bestandteile, wie z. B. Bleichmittel oder Duftstoffe, zugemischt werden.

Die Konfektionierung erfindungsgemäßer Mittel kann außer durch die zuvor beschriebene Sprühtrocknung auch durch ein Granulationsverfahren erfolgen, wobei ein Wirbelschichtverfahren besonders bevorzugt wird, in welchem auf waagerechten, perforierten Böden lagerndes feinkörniges Schüttgut, welches neben den erfindungsgemäßen Magnesium- und/oder Zinksalzen weitere Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen enthalten kann, von unten von Gasen (z.B. Heißluft) durchströmt wird. Unter bestimmten Strömungsbedingungen stellt sich dabei ein Zustand ein, der dem einer kochenden Flüssigkeit ähnelt; die Schicht wirft Blasen auf, und die Teilchen des Schüttgutes befinden sich innerhalb der Schicht in einer ständigen, wirbelnden Auf- und Abbewegung und bleiben so gewissermaßen in der Schwebe. Die große Oberfläche des Wirbelgutes ermöglicht dann beispielsweise die Umsetzung mit weiteren Substanzen wie Lösungsmitteln, Lösungen von Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen, flüssigen Aktivsubstanzen oder aber weiteren Inhaltsstoffen, die bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegen, durch Temperaturerhöhung und/oder Zusatz sehr begrenzter Mengen an flüssigen Zusatzstoffen aber wenigstens oberflächlich erweichen und/oder unter Temperatureinwirkung eine Kleb- und Haftfestigkeit ausbilden. Typische Beispiele der vorgenannten Substanzen sind Wasser sowie wässrige Lösungen, wobei beispielsweise auch wässrige Lösungen der erfindungsgemäßen Magnesium- und/oder Zinksalze eingesetzt werden können, bei Raumtemperatur flüssige oder feste Tensidverbindungen, insbesondere Niotenside, oder

aber Polymerverbindungen synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs, beispielsweise (co)-polymere Carboxylate.

Eine weitere für die Granulation bevorzugte Vorgehensweise ist der Einsatz von Mischern/Verdichtern, wie sie zu diesem Zwecke neben anderen Anbietern beispielsweise auch durch die Firma Lödige bereitgestellt werden und welche in besonderer Weise für die Herstellung erfindungsgemäß konfektionierter Partikel geeignet sind, da sie dem Anwender durch Variation verschiedener Verfahrensparameter wie der Umdrehungszahl des Mixers, der Verweildauer der Einzelkomponenten, des Dosierzeitpunkts einzelner Komponenten während des Mischvorgangs, der Geometrie der eingesetzten Mischelemente oder des Energieeintrags die Möglichkeit der gezielten Steuerung der Produkteigenschaften der erhaltenen Granulate bieten. Auch die Korngröße und/oder Dichte von Granulaten kann auf diese Weise gezielt beeinflusst werden, und die Konfektionierung von erfindungsgemäßen Magnesium- und/oder Zinksalzen mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) in den vorgenannten Mischern/Verdichtern ist daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

Schließlich besteht die Möglichkeit, die erfindungsgemäßen Magnesium- und/oder Zinksalze vorgenannten mit weiteren Einzelkomponenten zu vermischen, die sich in ihren Schüttdichten nur geringfügig von denen der genannten Salze unterscheiden. Derartige Mischungen weisen nur geringe Entmischungstendenzen der Komponenten bei Lagerung, Transport und Verarbeitung auf und sind daher ebenfalls in besonderer Weise für die angestrebte sichere und zuverlässige Dosierung der erfindungsgemäßen Magnesium- und/oder Zinksalze geeignet. Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind daher Mischungen von erfindungsgemäßen Magnesium- und/oder Zinksalzen mit weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Schüttgewichte der miteinander vermischten Einzelkomponenten um maximal 200 g/l, vorzugsweise um maximal 150 g/l, bevorzugt um maximal 100 g/l und insbesondere um maximal 50 g/l unterscheiden.

Die Gerüst- und/oder Aktivsubstanzen, welche bei der zuvor beschriebenen Konfektionierung bevorzugter erfindungsgemäßer maschinelle Geschirrspülmittel eingesetzt werden können, umfassen neben anderen üblichen Bestandteilen von Reinigungsmitteln beispielsweise Gerüststoffe (Builder, Cobuilder), Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsschutzmittel oder Polymere. Zur näheren Beschreibung dieser Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen wird, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die Ausführungen in der Stammanmeldung verwiesen.

Während als Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen für die Konfektionierung erfindungsgemäßer Magnesium- und/oder Zinksalze generell alle genannten Substanzen geeignet sind, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch solche maschinellen Geschirrspülmittel besonders bevorzugt, in welchen die mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze, Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Silikate, Citrate, Citronensäure, Acetate, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 98 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 40 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze, enthalten.

Um Wiederholungen zu vermeiden wird bezüglich der Phosphate, Carbonate, Hydrogencarbonate und Silikate auf die entsprechenden Ausführungen der Stammanmeldung verwiesen.

Als Sulfate werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Salze der Schwefelsäure bezeichnet, die entstehen, wenn eines der beiden oder beide H-Ionen des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküls durch Metall-Ionen Reste ( $\text{M}^1$ ) ersetzt werden. Im ersten Fall entstehen die in Wasser leicht löslichen, leicht schmelzenden „sauren Sulfate“ (Hydrosulfate) der allgemeinen Formel  $\text{M}^1\text{HSO}_4$ . Im zweiten Fall erhält man Sulfate, „neutrale“ oder normale Sulfate,  $\text{M}^1_2\text{SO}_4$ , die meist mit Kristallwasser kristallisieren, zur Bildung von Doppelsalzen neigen und in Wasser in der Regel ebenfalls leicht löslich sind. Bevorzugte Metall-Ionen sind die Alkalimetall-Ionen sowie das Ammonium-Ion, insbesondere jedoch das Natrium- und/oder Kalium- und/oder Ammonium-Ion.

Citrate und Acetate sind die Salze der Citronen- bzw. der Essigsäure, wobei im Falle der Citrate ein, zwei oder drei H-Ionen der ursprünglichen Citronensäure durch Metall-Ionen ersetzt sein können. Als Metall-Ionen sind insbesondere Natrium- und/oder Kalium-Ionen sowie das Ammonium-Ion geeignet.

Wie im Rahmen der bevorzugten Konfektionierungsverfahren ausgeführt, eignen sich Tenside, insbesondere Niotenside, oder (co)-polymere Carboxylate in besonderer Weise als Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen für die Konfektionierung erfindungsgemäßer Magnesium- und/oder Zinksalze. Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher weiterhin maschinelle Geschirrspülmittel, in welchen die mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze, eine oder mehrere Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) aus der Gruppe der Tenside, vorzugsweise der

Niotenside, und/oder der polymeren Carboxylate, insbesondere der Polysulfocarboxylate, enthält/enthalten.

Zur weiteren Beschreibung besonders bevorzugter Tenside oder polymerer Carboxylate sowie der Polysulfocarboxylate sei wiederum auf die Ausführungen in der Stammanmeldung verwiesen.

Die partikulär vorliegenden, mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze können zum Schutz von Umwelteinflüssen und damit zur Verbesserung ihrer Lagerstabilität oder zur Beeinflussung des Auflösungsverhaltens mit einer Beschichtung (Coating) versehen sein. Beschichtungsmaterialien sowie Verfahren zur Beschichtung partikulärer Mittel sind in der Literatur breit beschrieben und sollen nachfolgend nur bezüglich besonders bevorzugter Ausführungsformen erläutert werden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von schmelzbaren oder erweichbaren Substanzen als Beschichtungsmaterial für die erfindungsgemäß konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze. (Die Bezeichnung "Beschichtung" meint im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben der Beschichtung einzelner oder mehrerer Seiten oder Oberflächen eines partikulären, erfindungsgemäß konfektionierten Mittels auch die eine vollständige Beschichtung, also die Umhüllung dieses partikulären Gegenstandes.) Erfindungsgemäß bevorzugte schmelzbare Substanzen weisen dabei einen Schmelzpunkt oberhalb 30°C auf. Sollen erfindungsgemäß konfektionierte Magnesium- und/oder Zinksalze zu unterschiedlichen Zeiten beispielsweise während der verschiedenen Spülgänge eines Reinigungsprozesses freigesetzt werden, so kann dies beispielsweise durch den Einsatz verschiedener schmelzbarer Beschichtungen erfolgen, die sich bezüglich ihres Schmelzpunktes unterscheiden, wobei die Schmelzpunkte dieser Substanzen vorzugsweise an den Temperaturverlauf dieses Reinigungsprozesses angepaßt sind und die Differenz der Schmelzpunkte ausreicht, um das gesonderte Auflösen der einzelnen Matrices oder Beschichtungen zu gewährleisten. Ist es beispielsweise vorgesehen, erfindungsgemäß konfektionierte Magnesium- und/oder Zinksalze zeitlich getrennt freizusetzen, so sind solche Substanzen für die unterschiedliche Beschichtungen bevorzugt, die sich bezüglich ihres Schmelzpunktes um mindestens 5°C, vorzugsweise um 10°C, besonders bevorzugt um 15°C und insbesondere um mindestens 20°C unterscheiden, wobei es weiterhin bevorzugt ist, daß der Schmelzpunkt mindestens einer der schmelzbaren Substanzen, die eine Beschichtung bilden unterhalb 30°C liegt, während der Schmelzpunkt mindestens einer weiteren Substanz, die eine weitere Matrix oder Beschichtung bilden, oberhalb 30°C liegt.



Derartige Beschichtungen können beispielsweise durch Tauchen, Besprühen oder Umwälzen in einem Trommelcoater oder Dragierkessel aufgebracht werden. Besonders bevorzugt werden als schmelz- oder erweichbare Substanzen für die Beschichtungen Wachse, Paraffine, Polyalkylenglycole usw. eingesetzt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die schmelz- oder erweichbaren Substanzen keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen. Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als schmelz- oder erweichbaren Substanzen für die durch Abkühlung aushärtenden Massen einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen

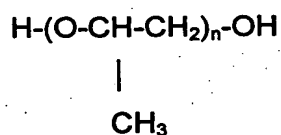
Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLF (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearatpalmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Besonders bevorzugte schmelz- oder erweichbaren Substanzen sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind. Auch entsprechende Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die plastisch verformbare(n) Masse(n) mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält/enthalten, sind bevorzugt.

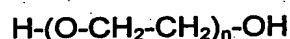
Hierbei sind Beschichtungsmittel bevorzugt, die als einzige schmelz- oder erweichbaren Substanzen Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der nachfolgenden allgemeinen Formel



genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel



genügen, wobei n Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Molekulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes n in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820 (genau: von 34 bis 818), besonders bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Beschichtungsmaterialien Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsmittelumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolisierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände

führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Bevorzugt zu verarbeitende schmelz- oder erweichbaren Substanzen enthalten mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C, wobei bevorzugte Beschichtungsmaterialien dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthalten.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Verfahrensendprodukte gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Beschichtung führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen können neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte das die schmelz- oder erweichbaren Substanzen bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Masse und die daraus gebildete Beschichtung wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Bevorzugte erfindungsgemäß zu verarbeitende Beschichtungsmaterialien sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als schmelz- oder erweichbaren Substanzen ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmaterials, enthalten.

Ein Ansatzpunkt für die technische Umsetzung derartiger "controlled release" Konzepte ist die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit verschiedener Inhaltsstoffe oder Beschichtungsmaterialien, insbesondere in solchen Verfahren, in denen Temperaturkurven durchlaufen werden, so zum Beispiel bei der Sterilisation und Pasteurisierung von Lebensmitteln oder auch in Wasch- und Reinigungsverfahren, die gleich mehrere Aufheiz- und Abkühlphasen aufweisen können. In Wasch- und Reinigungsverfahren kann es insbesondere in der letzten Verfahrensstufe, z.B. dem letzten Spülgang einer Waschmaschine oder im letzten Spülgang einer Geschirrspülmaschine vorteilhaft sein verschiedene Wirkstoffe, wie beispielsweise Weichspüler oder Klarspüler kontrolliert zuzusetzen.

Eine Gruppe von Beschichtungsmaterialien, die als sogenannte "inverse Temperaturschalter" mit dem Ziel der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen eingesetzt werden und im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Beschichtung erfindungsgemäß konfektionierter Magnesium- und/oder Zinksalze besonders geeignet sind, sind die LCST-Polymere, Substanzen, die bei niedrigen Temperaturen eine bessere Löslichkeit aufweisen als bei höheren Temperaturen. LCST-Polymere werden auch als Substanzen mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (LCST) bezeichnet. Mit Hilfe von LCST-Polymerhaltigen Beschichtungen ist es möglich, Wirkstoffe im Anschluß an eine Wärmebehandlung bei Eintreten der Abkühlphase und unterschreiten der unteren kritischen Entmischungstemperatur (LCST) kontrolliert freizusetzen.

LCST-Substanzen sind in der Regel Polymere. Je nach Anwendungsbedingungen sollte die untere kritische Entmischungstemperatur zwischen Raumtemperatur und der Temperatur der Wärmebehandlung, zum Beispiel zwischen 20°C, vorzugsweise 30°C und 100°C liegen, insbesondere zwischen 30°C und 50°C. Als LCST-Substanzen eignen sich vorzugsweise Cellulosederivaten, Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamide, Copolymere von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylamiden und/oder Acrylaten bzw. Acrylsäuren und/oder Polyvinylcaprolactam, wobei insbesondere die alkylierten und/oder hydroxyalkylierten Polysaccharide, Celluloseether, Polyisopropylacrylamide, Copolymere des Polyisopropylacrylamids sowie Blends dieser Substanzen bevorzugt werden.

Beispiele für alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Polysaccharide sind Methylhydroxypropylmethylcellulose (MHPC), Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC), Hy-

droxyethylethylcellulose (HEEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC), Methylcellulose (MC) und Propylcellulose (PC) und deren Gemische, wobei Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose sowie die Alkalisalze der CMC und die leicht ethoxylierte MC oder Gemische der voranstehenden bevorzugt sind.

Weitere Beispiele für LCST-Substanzen sind Celluloseether sowie Gemische von Celluloseethern mit Carboxymethylcellulose (CMC). Weitere Polymere, die eine untere kritische Entmischungstemperatur in Wasser zeigen und die ebenfalls geeignet sind, sind Polymere von Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, Copolymere von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylaten und/oder Acrylsäuren oder Gemische von miteinander verschlungenen Netzwerken der oben genannten (Co)Polymere. Geeignet sind außerdem Polyethylenoxid oder Copolymere davon, wie Ethylenoxid/Propylenoxidcopolymer und Pfropfcopolymere von alkylierten Acrylamiden mit Polyethylenoxid, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol und Copolymere davon, Polyvinylmethylether, bestimmte Proteine wie Poly(VATGVV), eine sich wiederholende Einheit in dem natürlichen Protein Elastin und bestimmte Alginate. Gemische aus diesen Polymeren mit Salzen oder Tensiden können ebenfalls als LCST-Substanz verwendet werden. Durch derartige Zusätze oder durch Copolymerisation mit hydrophileren oder hydrophoberen Comonomeren kann die LCST (untere kritische Entmischungstemperatur) entsprechend modifiziert werden.

Um ein Auflösen der LCST-Schicht in dem Zeitraum vor Einsetzen der Hitzebehandlung zu vermeiden, kann diese optional mit einer weiteren Beschichtung versehen werden, die sich erst bei Einsetzen der Wärmebehandlung auflösen oder abzuschmelzen beginnt. Für eine derartige zweite Beschichtung sind insbesondere die weiter oben genannten Beschichtungsmaterialien geeignet.

Das Aufbringen einer Beschichtung auf Mittel mit LCST-Coating, die in den ersten Minuten des Reinigungsganges ein Aufweichen oder Anlösen der Funktionsschicht wirksam verhindern soll und sich daher erst bei Einsetzen der Wärmebehandlung auflösen oder abzuschmelzen beginnt, ist beispielsweise durch Tauchverfahren (Eintauchen der Partikel in eine Schmelze) oder Besprühen der Partikel mit der Schmelze oder der Lösung eines Beschichtungsmaterials in einem Trommelcoater möglich. Schließlich ist es besonders bevorzugt, erfindungsgemäße Magnesium- und/oder Zinksalz-Compounds, die ein LCST-Coating aufweisen, mit einem Beschichtungsmaterial in Form einer Dispersion, vorzugsweise einer PIT-Emulsion bzw. einer Suspension zu versehen, die

- (1) 1 bis 80 Gew.-% eines bei 20°C festen Beschichtungsmittels,
  - (2) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Dispergators und
  - (3) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Co-Dispergators,
- jeweils bezogen auf die Mischung der Komponenten (1) bis (3), in 15 bis 99 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Dispersion, enthält. Hierbei ist es für die Herstellung der Dispersion wichtig, daß das Verhältnis der Komponenten (2) und (3) im Bereich von 0,5 : 1 bis 20 : 1 liegt.

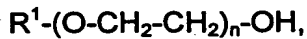
Als PIT-Emulsion werden Emulsionen bezeichnet, die bei bestimmten Temperaturen (Phaseninversionstemperatur, PIT) eine Phaseninversion erleiden, wobei die Phaseninversionstemperatur den Übergang der Tensidlöslichkeit von Wasser zu Öl bzw. von Öl zu Wasser kennzeichnet. So ist beispielsweise bekannt, daß Öl-in-Wasser Emulsionen (O/W Emulsionen), die mit nichtionogenen Emulgatoren hergestellt und stabilisiert werden beim Erwärmen zu Wasser-in-Öl Emulsionen (W/O Emulsionen) invertieren. Dieser Vorgang ist in der Regel reversibel, das heißt, bei Abkühlen wird der ursprüngliche Emulsionstyp zurückgebildet. Es ist bekannt, daß Emulsionen, die bei ihrer Herstellung eine Phaseninversion durchlaufen, sich durch besondere Stabilität und Feinteiligkeit auszeichnen, während solche, die oberhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt werden, weniger feinteilig sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, wenn die für die Beschichtung vorgesehenen Dispersionen (vorzugsweise PIT-Emulsionen oder Suspensionen) eine Partikelgröße zwischen 0,05 und 10 µm, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 µm und besonders bevorzugt zwischen 0,15 und 2 µm aufweisen, wobei sich die Partikelgröße auf die Größe der Partikel der dispergierten Phase bezieht.

Als Beschichtungsmittel, d.h. Komponente (1), kommen sämtliche Stoffe in Frage, die bei 20°C fest (beispielsweise knetbar oder grob- bis feinkristallin) sind und erst oberhalb von etwa 40°C ohne Zersetzung in einen pastösen bis fließfähigen niedriger viskosen Zustand übergehen. Bevorzugte Beschichtungsmittel sind vor allem Lipide, insbesondere höherkettige Kohlenwasserstoffe (z.B. Paraffinum durum) und/oder Wachsester (z.B. Cetylpalmitat).

Bevorzugte Dispergatoren, d.h. Komponente (2), sind hydrophile nichtionische Dispergatoren, besonders bevorzugt hydrophile nichtionische Dispergatoren, die einen HLB-Wert von 8 bis 18 aufweisen. Unter dem HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) soll ein Wert verstanden werden, der gemäß

$$\text{HLB} = (100 - L) / 5$$

errechnet werden kann, wobei L der Gewichtsanteil der lipophilen Gruppen, d.h. der Fettalkyl- oder Fettacylgruppen in Prozent in den Ethylenoxidanlagerungsprodukten ist. Geeignet sind vorzugsweise Ethylenoxidanlagerungsprodukte an C<sub>16-22</sub>-Fettalkohole. Derartige handelsübliche Produkte stellen Gemische homologer Polyglycoether der Ausgangsfettalkohole dar. Als Dispergatoren können auch Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Partialester aus einem Polyol mit 3 bis 6 C-Atomen und C<sub>14-22</sub>-Fettsäuren verwendet werden. Insbesondere eignen sich als Dispergatoren (2) Fettalkoholpolyglycoether der allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 22 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 10 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30 bedeutet, sowie Anlagerungsprodukte von 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein oder mehrere Fettsäurepartialglyceride.

Unter Fettsäurepartialglyceriden von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen sind dabei technische Gemische von Fettsäuremono-, di- und triglyceriden zu verstehen, die durch Veresterung von 1 Mol Glycerin mit 1 bis 2 Mol einer C<sub>10-20</sub>-Fettsäure oder durch Umesterung von 1 Mol eine C<sub>10-20</sub>-Fettsäuretriglycerids mit 0,5 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden kann.

Bevorzugt geeignet als Dispergatoren sind Anlagerungsprodukte von 8 bis 12 Mol Ethylenoxid an gesättigte Fettalkohole mit 16 bis 22 C-Atomen.

Zusätzlich zum Dispergator (2) erfordert die Herstellung einer Dispersion, die für die vorgenannte Beschichtung geeignet ist, die Anwesenheit eines Co-Dispergators (3), vorzugsweise eines hydrophoben Co-Dispergators. Als Co-Dispergator sind besonders solche vom Typ der Fettalkohole mit 16 bis 22 C-Atomen, z.B. Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol oder Gemische dieser Alkohole bevorzugt, wie sie bei der technischen Hydrierung von pflanzlichen oder tierischen Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen oder der entsprechenden Fettsäuremethylester erhalten werden. Weitere besonders bevorzugte Co-Dispergatoren (3) sind Partialester aus einem Polyol mit 3 bis 6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen. Solche Partialester sind z.B. die Monoglyceride von Palmitin und/oder Stearinsäure, die Sorbitanmono- und/oder -diester von Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder von Mischungen dieser Fettsäuren, die Monoester aus Trimethylolpropan, Erythrit oder Pentaerythrit und gesättigte Fettsäuren mit 14 bis 22 C-



Atomen. Als Monoester werden auch die technischen Monoester verstanden, die durch Veresterung von 1 Mol Polyol mit 1 Mol Fettsäure erhalten werden und die ein Gemisch aus Monoester, Diester und unverestertem Polyol darstellen.

Besonders bevorzugte Co-Dispergatoren sind Cetylalkohol, Stearylalkohol oder ein Glycerin-, Sorbitan- oder Trimethylolpropan-Monoester einer Fettsäure mit 14 bis 22 C-Atomen oder Gemische dieser Stoffe.

Wie bereits erwähnt ist das Verhältnis der Komponenten (2) und (3) ein für die Herstellung der Dispersion kritischer Parameter. Das Verhältnis von (2) und (3) soll im Bereich von 0,5 : 1 bis 20 : 1 liegen, wobei ein Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1 bevorzugt ist. In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Verhältnis der Komponenten (2) und (3) derart eingestellt, daß die Phaseninversionstemperatur der gesamten Zusammensetzung oberhalb des Schmelzpunktes des festen Beschichtungsmittels (1) und unterhalb von 100°C liegt.

Zum Aufbringen der Dispersionen, vorzugsweise der PIT-Emulsionen bzw. der Suspensionen, auf die jeweiligen Substrate eignen sich sämtliche Vorrichtungen, mit denen Beschichtungen aus einer wässrigen Lösung hergestellt werden können. Größere Objekte können direkt mit Sprühdüsen, bevorzugt Zweistoffdüsen, unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Trocknen besprüht werden. Kleinere Objekte können in Trommelcoatern, wie sie beispielsweise in der Pharmazie gebräuchlich sind, oder Dragierkesseln besprüht werden.

Die Homogenität und Diffusionsdichtigkeit auf diese Weise unter Verwendung von Dispersionen (vorzugsweise PIT-Emulsionen oder Suspensionen) hergestellter Beschichtungen kann durch kurzes Aufschmelzen der Wachsschicht, beispielsweise unter einer Heizlampe, weiter erhöht werden.

Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze zusätzlich eine Beschichtung aufweisen.

Außer durch die Wahl einer geeigneten Beschichtung kann das Auflösungsverhalten erfindungsgemäß konfektionierter Magnesium- und/oder Zinksalze auch durch die oben erwähnten Kompaktierungsverfahren beeinflußt werden. Hierbei ist neben der Höhe des

eingesetzten Druckes und dem Einsatz von Hilfsmitteln, wie beispielsweise von Bindemitteln, insbesondere die Wahl des/der cokonfektionierten Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen von großer Bedeutung. So eignen sich insbesondere kompaktierte Silikate, insbesondere Disilikate, und/oder Polycarboxylate und/oder Mischungen verschiedener Polycarboxylate auf Grund ihrer verzögerten Lösung/Dispersion bzw. auf Grund auftretender Vergelung dieser Substanzen oder Substanzgemische in wässriger Flotte als "Depotsubstanzen" für die erfindungsgemäßen Magnesium- und/oder Zinksalze.

Für eine ausführliche Beschreibung zur Konfektionierung einsetzbarer Silikate bzw. Polycarboxylate wird auf die Beschreibung der Stammanmeldung verwiesen.

### Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 40 535.9, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) in partikulärer und in mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) konfektionierter Form vorliegt/vorliegen.
2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze 0,1 und 10 mm, vorzugsweise 0,2 und 8 mm und insbesondere 0,5 und 5 mm beträgt.
3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die partikulären Compounds durch Sprühtrocknung und/oder Granulation und/oder Extrusion und/oder Walzenkompaktierung und/oder Tablettierung und/oder Erstarrung, insbesondere jedoch durch Sprühtrocknung und/oder Granulation erhalten werden.
4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die partikulären Compounds eine Dichte von 0,1 bis 2,0 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise von 0,2 bis 1,6 g/cm<sup>3</sup> und insbesondere von 0,4 bis 1,2 g/cm<sup>3</sup> aufweisen.
5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel der mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze einen Gewichtsanteil dieser Magnesium- und/oder Zinksalz(e) von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze, enthalten.
6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze, Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Silikate, Citrate, Citronensäure, Acetate, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 98 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 40 bis 95 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze, enthalten.

7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze, eine oder mehrere Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen aus der Gruppe der Tenside, vorzugsweise der Niotenside, und/oder der polymeren Carboxylate, insbesondere der Polysulfocarboxylate, enthält/enthalten.
8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Magnesium- und/oder Zinksalze zusätzlich eine Beschichtung aufweisen.

### **Zusammenfassung**

#### **Partikuläres maschinelles Geschirrspülmittel mit Glaskorrosionsschutzeigenschaften**

Die vorliegende Anmeldung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 40 535.9, enthaltend Magnesium- und/oder Zinksalze, wobei der Einsatz der Magnesium- und/oder Zinksalze durch eine geeignete Konfektionierung erleichtert wurde.